

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C06D 5/00, C06B 25/00, 31/12, B60R 21/26	A1	(11) 国際公開番号 WO97/18178 (43) 国際公開日 1997年5月22日(22.05.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03327 (22) 国際出願日 1996年11月13日(13.11.96) (30) 優先権データ 特願平7/295148 1995年11月14日(14.11.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒590 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP) (72) 発明者 ：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 大和 洋(YAMATO, Hiroshi)(JP/JP) 〒671-12 兵庫県姫路市網干区新在家940 衣掛寮 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 古谷 肇, 外(FURUYA, Kaoru et al.) 〒103 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: GAS GENERATING COMPOSITION (54) 発明の名称 ガス発生剤組成物 (57) Abstract A gas generating composition having a low combustion temperature and a lowered calorific value and enabling downsizing of gas generators themselves, which comprises as the essential components nitroguanidine and an oxidizing agent comprising (a) nitrates or nitrites of alkali or alkaline earth metals, (b) oxides or double oxides of one or more metals selected from among copper, cobalt, iron, manganese, nickel, zinc, molybdenum and bismuth, or a mixture of them.		

(57) 要約

燃焼時に燃焼温度が低く、発熱量が小さく、ガス発生器自体の小型化が可能なガス発生剤組成物であって、ニトログアニジンと、(a) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の硝酸塩あるいは亜硝酸塩、(b) 銅、コバルト、鉄、マンガン、ニッケル、亜鉛、モリブデンまたはビスマスから選ばれた金属の酸化物または複酸化物、あるいはこれらの混合物からなる酸化剤とを必須成分として含有する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SI	スロベニア
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SK	スロバキア
BB	バルバドス	GE	グルジア	MC	モナコ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MD	モルドバ	SS	スーダンの共和国
BG	ブルガリア	GK	ギニア	MG	マダガスカル	ST	セント・ヘレナ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア	TD	チャド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TR	トルコ
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CH	スイス	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボワール	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	US	米国
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル	VN	ベトナム
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア	YU	ユーゴスラビア
DK	デンマーク	LK	スリランカ				

明細書

ガス発生剤組成物

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車、航空機等に搭載される人体保護のために供せられるエアバッグシステムにおいて、作動ガスとなるガス発生剤組成物に関するものである。

【従来の技術】

現在、自動車、航空機等のエアバッグシステムに用いられているガス発生剤としてアジ化ソーダが公知である。アジ化ソーダを用いたガス発生剤はその燃焼特性に関して特に問題がなく、広く実用に供せられている。しかし、アジ化ソーダは本質的に好ましくない欠点を有しており、例えば、分解爆発に対する危険性、重金属との反応による爆発性化合物の生成、大量廃棄時に心配される環境汚染問題等、当該分野の多数の特許で指摘されている。

また、これらの問題を解決する手段としてアジ化ソーダに替わる化合物が検討されている。例えば、特公平6-57629号にはテトラゾール、トリアゾールの遷移金属錯体を含むガス発生剤組成物が開示されている。また、特開平5-254977号にはトリアミノグアニジン硝酸塩を含むガス発生剤組成物が、特開平6-239683号にはカルボヒドラジドを含むガス発生剤組成物が、特開平7-61885号には酢酸セルロースとニトログアニジンを含有窒素含有非金属化合物を含有するガス発生剤組成物が開示されている。

更に、USP5125684号では15~30%のセルロース系バインダーと共存するエネルギー物質としてニトログアニジンの使用が開示されている。また、WO-A 96/25375は1996年8月22日頒布であり、ニトログアニジンと酸化シリコンまたは酸化アルミニウムを開示している。

含窒素有機化合物は一般的に燃焼において、化学当量分、すなわち化合物分子中の炭素、水素、その他の元素の燃焼に必要な量の酸素を発生させるだけの酸化剤を用いる際、アジド系化合物に比べて発熱量が大きく、燃焼温度が高いという欠点を有している。エアバッグ用インフレーターシステムとしてはガス発生剤の性能だけでなく、そのシステム自体が自動車の通常の運転に際して邪魔にならない程度の大きさであることが必須であるが、ガス発生剤の燃焼時の燃焼温度が高い

ことや発熱量が大きいことは、ガス発生器を設計する場合、除熱のための付加的な部品を必要とし、ガス発生器自体の小型化が不可能である。つまり、ガス発生剤は燃焼時に燃焼温度が低く、発熱量が小さいという特性を持つものの方が優秀である。従って、上記のような公知のガス発生剤組成物はエアバッグシステムへの応用としては未だ満足すべきものとは言えない。

【発明の開示】

本発明者等は前記した問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

本発明は、ニトログアニジンと、下記(a)、(b)またはこれらの混合物からなる酸化剤とを必須成分として含有するガス発生剤組成物である。

(a) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の硝酸塩あるいは亜硝酸塩

(b) 銅、コバルト、鉄、マンガン、ニッケル、亜鉛、モリブデン及びビスマスからなる群より選ばれた金属の酸化物または複酸化物。

好ましくは、組成物はニトログアニジンと(b)よりなり、またはニトログアニジンと(a)と(b)よりなる。

好ましくは、20～80重量%のニトログアニジンと80～20重量%の酸化剤を含み、または25～40重量%のニトログアニジンと75～60重量%の酸化剤を含む。

組成物はさらに結合剤を組成物全量に対し5重量%以下を含有してもよい。

酸化剤として、好ましくは、(a)がアルカリ土類金属の硝酸塩であり、(a)が硝酸ストロンチウムであり、(a)がアルカリ金属の硝酸塩であり、(a)が硝酸カリウムであり、(b)が酸化物であり、(b)が酸化銅であり、または酸化剤が硝酸ストロンチウムと酸化銅とを含む。

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

本発明のガス発生剤組成物中のニトログアニジンの含有量は酸化剤の種類及び酸素バランスによりその含有量は異なるが、好ましくは20～80重量%、更に好ましくは20～60重量%である。最も好ましくは例えば酸化剤として酸化銅を用いた時燃焼温度として2200 K以下となり、発生ガス量が1.2 mol/100 g以上となる25～40重量%である。

本発明において、酸化剤としては、上記(a)、(b)またはこれらの混合物が用

いられる。(a) のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の硝酸塩あるいは亜硝酸塩としては、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ストロンチウムなどの硝酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸マグネシウム、亜硝酸ストロンチウムなどの亜硝酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が挙げられる。また、(b) の銅、コバルト、鉄、マンガン、ニッケル、亜鉛、モリブデンまたはビスマスから選ばれた金属の酸化物または複酸化物としては、具体的には、 CuO 、 Cu_2O 、 Co_2O_3 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 NiO 、 ZnO 、 MoO_3 、 CoMoO_4 、 Bi_2MoO_6 、 Bi_2O_3 、等が挙げられる。これらの酸化剤の中では酸化銅が最も好ましい。

本発明に用いられる酸化剤は上記のものをどのように組み合わせて用いても良いが、ガス発生剤組成物中の酸化剤の含有量は好ましくは80～20重量%、更に好ましくは80～40重量%である。最も好ましくは例えば酸化剤として酸化銅を用いた時、燃焼温度として2200K以下となり、発生ガス量が1.2mol/100g以上となる75～60重量%である。

本発明のガス発生剤組成物は更に結合剤を含有していてもよい。本発明に用いられる結合剤としてはシリカ、アルミナ、二硫化モリブデン等の無機結合剤、または微結晶性セルロース、ポパール、高分子オリゴマー等の有機結合剤が挙げられる。本発明のガス発生剤組成物中の結合剤の含有量は5重量%以下であることが好ましい。

ニトログアニジンと上記酸化剤とを含有する本発明のガス発生剤組成物は、これまでに開示されたガス発生剤組成物と比較すると全体的に燃焼温度が低く、総発熱量が小さい傾向が見られる。特に、ニトログアニジンと CuO を組み合わせた組成はこれらの点で非常に優れており、最も重要な組成である。また、この組成は酸素バランスを変化させることにより、燃焼速度、圧力指数を変化させることができる。ここで圧力指数とは、燃焼速度 $r(\text{mm/sec}) = a \times p^n$ (ここで、 a はガス発生剤を構成する物質と初期温度に依存する定数、 p は測定圧力(kgf/cm^2)を示す) で表した時の指数 n を意味する。上記組成は酸素バランスをプラス側に変化させるに従い、 n の値が0に近づいて行くという性質を有しており、これは

燃焼の安定性という観点から見て特に好ましいものである。

本発明のガス発生剤組成物は好ましくは粉末状で混合することにより得られ、混合は必要により水等の存在下湿式法で行うこともできる。また本発明のガス発生剤組成物は必要により顆粒状、ペレット状、ディスク状等の適当な形状に成型して使用することができる。また、燃焼速度の遅い組成においては押出成型法により成型して使用することもできる。

本発明のガス発生剤組成物は自動車、航空機等に搭載される人体保護のために供せられるエアバッグシステム用のガス発生剤組成物として特に有用である。

本発明のガス発生剤組成物に含まれるニトログアニジンはエアバッグシステムに要求される長期経時安定性を有し、且つ燃焼特性も優れている。

【実施例】

以下に実施例及び比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。以下の例は通常のペレットを作成して行った。

実施例 1～5 及び比較例 1～7

表 1 に、本発明の実施例としてニトログアニジンを含むガス発生剤組成物の理論燃焼温度を示した。また、比較例として、特公平 6-57629 号に開示された 5-アミノテトラゾール (5-AT) の遷移金属錯体を含むガス発生剤組成物 (比較例 1、2)、特開平 5-254977 号に開示されたトリアミノグアニジン硝酸塩を含むガス発生剤組成物 (比較例 3)、特開平 6-239683 号に開示されたカルボヒドラジドを含むガス発生剤組成物 (比較例 4)、特開平 7-61885 号に開示された酢酸セルロースと窒素含有非金属化合物を含むガス発生剤組成物 (比較例 5、6、7) の理論燃焼温度を示した。

実施例 6～14

ニトログアニジンと CuO を含むガス発生剤組成物はその混合比を変えることで燃焼温度、燃焼速度、ガス発生剤組成物ペレットの密度、発生ガス量を変化させることができた。表 2 にそのデータを示した。燃焼速度は 70 kgf/cm² の圧力下で測定した。

結果が示す通り、本発明のガス発生剤組成物はこれまでに開示されたガス発生

剤組成物に比べて、燃焼温度において特に優れており、ガス発生器を小型化し、エアバッグシステムへ適用する道が開かれた。

表 1

	組 成	(重量%)	燃焼温度 (K)
実 施 例	1 ニトログアニジン/ KNO_3	(56.3/43.7)	2200
	2 ニトログアニジン/ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{CuO}$	(40.3/19.2/40.5)	2091
	3 ニトログアニジン/ CuO	(39.5/60.5)	2043
	4 ニトログアニジン/ $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	(55.2/42.8/2.0)	2172
	5 ニトログアニジン/ CuO /セルロース	(32.8/64.7/2.5)	1928
比 較 例	1 $\text{Zn}(\text{S-AT})_2/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	(44.0/56.0)	2411
	2 $[\text{Cu}(\text{S-AT})_{1.1}/2\text{H}_2\text{O}]/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	(42/58)	2390
	3 トリアミノグアニジン硝酸塩/ KClO_4	(57.9/42.1)	2911
	4 カルボヒドラジド/ KClO_4/CaO	(39/61/10)	2825
	5 酢酸セロース/トリメチン/ KClO_4 /ニトログリシン	(8/2/55/35)	2834
	6 酢酸セロース/トリメチン/ KClO_4 /トリミジニジン硝酸塩	(8/4/57/31)	2893
	7 酢酸セロース/トリメチン/ KClO_4 /5-7ミ/トリミジン	(10/5/65/20)	2928

表 2

	組 成 (wt%)	燃焼温度 (K)	燃焼速度 (mm/秒)	密 度 (g/cm ³)	発生ガス量 (mol/100gが燃焼時)
6	ニトゲン/銅 (39.5/60.5)	2043	4.3	2.54	1.90
7	ニトゲン/銅 (38/62)	1992	4.9	2.56	1.83
8	ニトゲン/銅 (36/64)	1922	5.8	2.58	1.73
9	ニトゲン/銅 (34/66)	1850	6.9	2.63	1.63
10	ニトゲン/銅 (32/68)	1774	8.8	2.71	1.54
11	ニトゲン/銅 (30/70)	1695	9.1	2.76	1.44
12	ニトゲン/銅 (28/72)	1604	10.6	2.83	1.35
13	ニトゲン/銅 (26/74)	1526	11.0	2.94	1.25
14	ニトゲン/銅 (24.6/75.4)	1517	9.5	2.94	1.18

実 施 例

請求の範囲

- 1、ニトログアニジンと、下記(a)、(b)またはこれらの混合物からなる酸化剤とを必須成分として含有することを特徴とするガス発生剤組成物。
 - (a) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の硝酸塩あるいは亜硝酸塩
 - (b) 銅、コバルト、鉄、マンガン、ニッケル、亜鉛、モリブデン及びビスマスからなる群より選ばれた金属の酸化物または複酸化物。
- 2、ニトログアニジンと(b)よりなる請求項1に記載した組成物。
- 3、ニトログアニジンと(a)と(b)よりなる請求項1に記載した組成物。
- 4、20～80重量%のニトログアニジンと80～20重量%の酸化剤を含む請求項1に記載した組成物。
- 5、25～40重量%のニトログアニジンと75～60重量%の酸化剤を含む請求項1に記載した組成物。
- 6、更に、結合剤を、組成物全量に対し5重量%以下を含有する請求項1に記載した組成物。
- 7、(a)がアルカリ土類金属の硝酸塩である請求項1に記載した組成物。
- 8、(a)が硝酸ストロンチウムである請求項1に記載した組成物。
- 9、(a)がアルカリ金属の硝酸塩である請求項1に記載した組成物。
- 10、(a)が硝酸カリウムである請求項1に記載した組成物。
- 11、(b)が酸化物である請求項1に記載した組成物。
- 12、(b)が酸化銅である請求項1に記載した組成物。
- 13、酸化剤が硝酸ストロンチウムと酸化銅とを含む請求項1に記載した組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C06D5/00, C06B25/00, 31/12, B60R21/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C06D5/00, C06B25/00, 31/12, B60R21/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922 - 1996	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP, 8-231291, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), September 10, 1996 (10. 09. 96), Claim; paragraphs (0009) to (0014), (0019); examples 20 to 25; comparative examples 11 to 13 & DE, 19548917, A1	1 - 13
X	JP, 6-227884, A (Nippon Koki Co., Ltd. and two others), August 16, 1994 (16. 08. 94), Claim; paragraphs (0018) to (0021), (0023); examples 1 to 2 & CN, 1083463, A	1 - 13
A	JP, 7-61885, A (Nippon Oil and Fats Co., Ltd.), March 7, 1995 (07. 03. 95), Claim & DE, 4412871, A1 & FR, 2703990, A1 & US, 5482579, A	1 - 13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

February 10, 1997 (10. 02. 97)

Date of mailing of the international search report

February 18, 1997 (18. 02. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/03327

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^{*} C 06 D 5/00, C 06 B 25/00, 31/12, B 60 R 21/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^{*} C 06 D 5/00, C 06 B 25/00, 31/12, B 60 R 21/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1997年
 日本国実用新案登録公報 1996-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	J P, 8-231291, A (ダイセル化学工業株式会社), 10. 9月. 1996 (10. 09. 96), 特許請求の範囲, [0009] - [0014], [0019], 実施例 20-25, 比較例 11-13 & DE, 19548917, A1	1-13
X	J P, 6-227884, A (日本工機株式会社 外2名), 16. 8月. 1994 (16. 08. 94) 特許請求の範囲, [0018] - [0021], [0023], 実施例 1-2 & CN, 1083463, A	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 02. 97

国際調査報告の発送日

18.02.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

電話番号 03-3581-1101 内線 3444



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7-61885, A (日本油脂株式会社), 7. 3月. 1995 (07. 03. 95), 特許請求の範囲 &DE, 4412871, A1 &FR, 2703990, A1 &US, 5482579, A	1-13